

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Черниш Єлізавета Юріївна

УДК 628.336

**УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД
СУЛЬФІДОГЕННОЮ АСОЦІАЦІЄЮ МІКРООРГАНІЗМІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Суми – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі прикладної екології Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник –

доктор технічних наук, професор
Пляцук Леонід Дмитрович,
Сумський державний університет
Міністерства освіти і науки України,
завідувач кафедри прикладної екології

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет «Київський
політехнічний інститут» Міністерства освіти і
науки України,
завідувач кафедри екології та технології
рослинних полімерів

доктор технічних наук, професор
Юрченко Валентина Олександрівна,
Харківський національний автомобільно-дорожній
університет Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри екології

Захист відбудеться 28 лютого 2014 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 55.051.04 в Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корп. Ц, ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, Україна, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «__» січня 2014 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



Гурець Л. Л.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток міських систем пов'язаний з проблемою накопичення різних видів відходів, одним з яких є осади стічних вод (ОСВ), що утворюються на міських очисних спорудах. Все більшої актуальності набуває проблематика зниження техногенного навантаження на екосистемні компоненти від об'єктів накопичення та складування ОСВ. Незважаючи на високий агрохімічний потенціал, переробка та утилізація осадів стримуються наявністю в них токсичних компонентів, у першу чергу солей важких металів, що становить небезпеку вертикальної і горизонтальної міграції металів у навколишньому середовищі. Отже, першорядне значення має зв'язування важких металів у формі стійких сполук та вилучення їх із системи «осади – ґрунт – рослини». Актуальним також залишається пошук шляхів зниження техногенної дії на довкілля від відходів промислового виробництва. На сьогодні одним із багатотоннажних відходів хімічної промисловості є фосфогіпс. Відсоток утилізації фосфогіпсу в Україні залишається дуже низьким (не більше 10 %).

Виходячи зі вищезазначеного, перспективним є розробка екологічно безпечної біотехнології знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом, що дозволить істотно знизити рівень техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету, пов'язаних із тематикою «Розробка шляхів поліпшення екологічної ситуації міст і промислових зон» згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0111U006335).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – зниження рівня техногенного впливу на навколишнє середовище шляхом розробки екологічно безпечної технології знешкодження осадів стічних вод.

Завдання дослідження:

- провести аналіз техногенного впливу на екосистему при поводженні з ОСВ;
- на підставі вивчення складу, властивостей і методів утилізації ОСВ науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу їх знешкодження;
- провести моделювання процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ при введенні в систему фосфогіпсу;
- дослідити процес інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ при введенні фосфогіпсу в систему та визначити оптимальні технологічні та режимні параметри роботи анаеробної установки із знешкодження ОСВ;
- виділити високоактивну сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів для використання її як інокулята при інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ;
- на підставі проведених досліджень розробити інженерну методику розрахунку анаеробного біореактора;

– розробити технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

Об'єкт дослідження – вплив осадів стічних вод на навколишнє середовище.

Предмет дослідження – процес знешкодження осадів стічних вод з використанням сульфідогенної асоціації мікроорганізмів.

Методи дослідження. Теоретичні аспекти дисертаційної роботи базуються на біохімічному і математичному моделюванні досліджуваних процесів. Під час проведення експериментальних досліджень для визначення форм знаходження важких металів, хімічного складу зразків ОСВ і фосфогіпсу, а також контролю фізико-хімічних параметрів процесу утилізації ОСВ були використані методи рентгенівського мікроаналізу, рентгенофлуоресцентного, рентгенодифракційного, фотометричного, атомно-абсорбційного аналізів, гравіметрії та рН-метрії. Для вивчення якісного і кількісного складу газової фази використовувався метод газометрії та газової хроматографії. Дослідження морфології мікробних препаратів проводили за допомогою світлової та електронної мікроскопії. Метод повного факторного експерименту використовувався для оцінювання впливу відхилень основних факторів на процес знешкодження ОСВ та методи математичної статистики – для обробки результатів досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. З метою підвищення рівня екологічної безпеки на основі виконаних теоретичних досліджень та експериментальних даних отримані такі наукові результати:

– дістав подальшого розвитку системний підхід до аналізу складних взаємозв'язків між окремими компонентами екосистеми в аспекті біотрансформацій токсичних компонентів ОСВ, що дозволяє здійснювати прогнозування напрямків техногенного впливу на екосистему при поводженні з осадами;

– розроблена біохімічна модель процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ на основі визначення механізмів субстратно-продуктних взаємодій у сульфідогенній асоціації мікроорганізмів при введенні фосфогіпсу у систему;

– уперше при математичному моделюванні анаеробного знешкодження була здійснена формалізація кінетики утилізації ОСВ разом із фосфогіпсом;

– уперше експериментально встановлена оптимальна концентрація фосфогіпсу при знешкодженні осадів в умовах біосульфідогенезу;

– уперше виділена з ОСВ, що пройшли біосульфідне знешкодження, активна сульфідогенна асоціація мікроорганізмів, яка з високою ефективністю дозволяє проводити зв'язування важких металів у формі сульфідів при внесенні в систему фосфогіпсу;

– розроблена інженерна методика розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора, що дозволяє проектувати екологічно безпечне обладнання для знешкодження ОСВ.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена екологічно безпечна біотехнологія утилізації ОСВ зі зв'язуванням важких металів у стійкій сульфідній фракції, при цьому технологія дозволяє отримати екологічно чистий органо-мінеральний продукт та здійснити утилізацію відходів хімічної промисловості – фосфогіпсу (отримано патент на винахід). Здійснено проектування технологічного процесу та розроблено технологічну схему анаеробної установки по знешкодженню ОСВ разом із фосфогіпсом. Розроблено практичні рекомендації щодо впровадження у виробництво екологічно безпечної технології біосульфідного знешкодження ОСВ.

Дослідно-промислові випробування технології біосульфідного знешкодження осадів разом із фосфогіпсом були проведені на міських очисних спорудах м. Сум та підтвердили її працездатність (акт впровадження від 11 березня 2013 р.).

Упроваджено в навчальний процес кафедри прикладної екології Сумського державного університету методичні положення та інженерний метод розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора, біохімічну та математичну моделі процесу утилізації ОСВ у дисципліни «Екологічні біотехнології» та «Основи створення екологічно безпечних технологій» (акт впровадження від 9 вересня 2013 р.).

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійним, завершеним дослідженням автора у галузі екологічної безпеки. Усі основні положення дисертації, які винесено на захист, одержано автором самостійно. Автор зібрала статистичний матеріал, виконала його обробку, аналіз і наукове узагальнення; обґрунтувала методiku дослідження і вирішила поставлені в роботі завдання дослідження. Розробила екологічно безпечну технологію утилізації ОСВ разом із фосфогіпсом з отриманням органо-мінерального добрива і технологічну схему здійснення процесу. Провела біохімічне і математичне моделювання процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом. Здійснила проектування технологічного процесу і розробила технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом. Здобувач брала участь на всіх етапах робіт із розроблення рекомендацій щодо впровадження біосульфідної технології утилізації ОСВ на діючих міських очисних спорудах.

Вибір теми дисертаційної роботи, постановку завдань дослідження, обговорення отриманих результатів було проведено разом із науковим керівником доктором технічних наук, професором Пляцуком Л. Д. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися і обговорювалися на щорічних науково-технічних конференціях факультету технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету (м. Суми, 2010, 2011, 2013 рр.); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні» (м. Київ, квітень 2011 р.); Міжнарод-

ній науково-практичній конференції «ІІІ Всеукраїнський з'їзд екологів» (м. Вінниця, вересень 2011 р.); ІІ Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві» (м. Суми, квітень 2012р.); ХVІ Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 17–19 травня 2013 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць: 11 статей, із них 6 – у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку МОН України, 4 – в спеціалізованих зарубіжних виданнях, 1 стаття в збірнику матеріалів конференції, 1 патент України на винахід та 6 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел, тринадцяти додатків. Загальний обсяг роботи становить 215 сторінок. Дисертаційна робота містить 34 рисунки та 9 таблиць по тексту. Список використаних джерел кількістю 148 найменувань на 18 сторінках. Додатки розміщені на 68 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання досліджень, представлено наукову новизну, практичну цінність отриманих результатів, а також особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячений огляду екологічної проблематики накопичення ОСВ. Аналіз літературних джерел та існуючого досвіду роботи міських очисних споруд показав, що в цей час в Україні залишаються невирішеним завдання вилучення важких металів із осадів. Відсутність процесу утилізації ОСВ призводить до відчуження все нових ділянок землі під мулові карти та майданчики складування. При цьому виникла системна екологічна проблема забруднення компонентів гідросфери, атмосфери і літосфери. Проведено узагальнення патентної та науково-технічної інформації, що стосується існуючих методів обробки та утилізації ОСВ. Показано, що вирішити проблему накопичення ОСВ можна шляхом створення екологічно безпечної технології їх знешкодження з використанням біохімічних процесів зв'язування іонів важких металів з ОСВ, а саме розробки та впровадження технологічних систем анаеробного знешкодження осадів із зв'язуванням іонів важких металів біогенним сірководнем у стійкій сульфідній фракції.

У **другому розділі** описані об'єкт та методи дослідження, методики проведення експериментів та математичні методи обробки отриманих результатів.

У роботі було здійснено дослідження агроекологічних властивостей осадів, що утворилися на міських очисних спорудах м. Сум.

Результати рентгенівського мікроаналізу показали, що в різних видах осадів концентрації важких металів коливаються в досить широких межах (табл. 1). За ре-

зультатами рентгенодифракційного аналізу було встановлено, що у мінеральному складі ОСВ є сполуки заліза у формі $Fe_4(PO_4)_3(OH)_3$, тобто фосфати знаходяться у зв'язаній формі. Сполуки алюмінію і кремнію наявні у вигляді гідратного комплексу потазіума і потазіума ілліт-монтморилоніту (осад із мулової карти), а також анорзиту (надлишковий активний мул), до кристалічної структури яких входять атоми важких металів (як домішки).

ОСВ містять значні запаси біогенних елементів, необхідних для росту рослин. Так, в осаді з мулової карти міститься: загальний фосфор – 1,24–4,96 %, загальний азот – 0,75–0,80 %, загальний калій – 1,45–2,46 %; у надлишковому активному мулі: загальний фосфор – 2,45–4,45 %, загальний азот – 0,83–2,95 %, загальний калій – 1,37–4,00 %. При цьому вологість ОСВ змінюється в значних межах від 53,8 до 86,9 %, $pH_{сол}$ – від 6,5 до 7,2, а надлишковий активний мул має $pH_{сол} = 7,7$ і вологість 96 %.

Таблиця 1 – Валовий вміст важких металів в сухій речовині осадів стічних вод (м. Суми)

Вид ОСВ	Глибина відбору, м	Cu, г/кг	Zn, г/кг	Pb, г/кг	Fe, г/кг	Ni, г/кг	Cr, г/кг
Осади з мулової карти	0–0,2 (св.)	0,420	1,117	0,105	1,850	0,239	0,156
Осади з мулової карти	0,2–0,4	1,335	1,250	Не виявлено	15,5	Не виявлено	0,217
Надлишковий активний мул	–	1,878	0,550	Не виявлено	0,784	0,353	0,197
ГДК в ґрунті, з урахуванням фону	–	0,055	0,100	0,030	–	0,085	–
ГДК в ОСВ	Група 1	0,750	1,750	0,250	–	0,200	0,500
	Група 2	1,500	2,500	0,750	–	0,400	1,000

Органо-мінеральні комплекси ОСВ містять у своїй структурі солі важких металів. Коливання мікроелементного складу ОСВ різної глибини залягання обумовлене вимиванням хімічних сполук із верхнього шару та їх накопиченням у нижньому шарі, що пов'язано з метеорологічними умовами і сезонною інтенсивністю біохімічних процесів, а також варіацією компонентів стічних вод, які надійшли в різний час на міські очисні споруди.

У розділі описані лабораторна та експериментальна установки для проведення анаеробного процесу знешкодження ОСВ в умовах біосульфідогенезу. Експеримен-

тальна установка складається з біореактора – анаеробної камери бродіння з нержавіючої сталі об'ємом $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Для підтримання необхідної температури (309 K) був використаний термостат ТЖ-ТС-01/8-100. Відбір газових проб проводився в пробовідбірні пакети з інертного пластику Teflon®. Вимірювання об'єму газу здійснювалося за допомогою газометра Ritter Тип TG-01. Для аналізу якісного складу газу використовувалася схема газового хроматографа СЕЛМІХРОМ-1. Також у розділі описані основні принципи підбору режимно-технологічних параметрів процесу знешкодження осадів.

Третій розділ присвячений системному аналізу техногенного впливу на екосистему при поводженні з ОСВ, розробленню біохімічної та математичної моделі процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

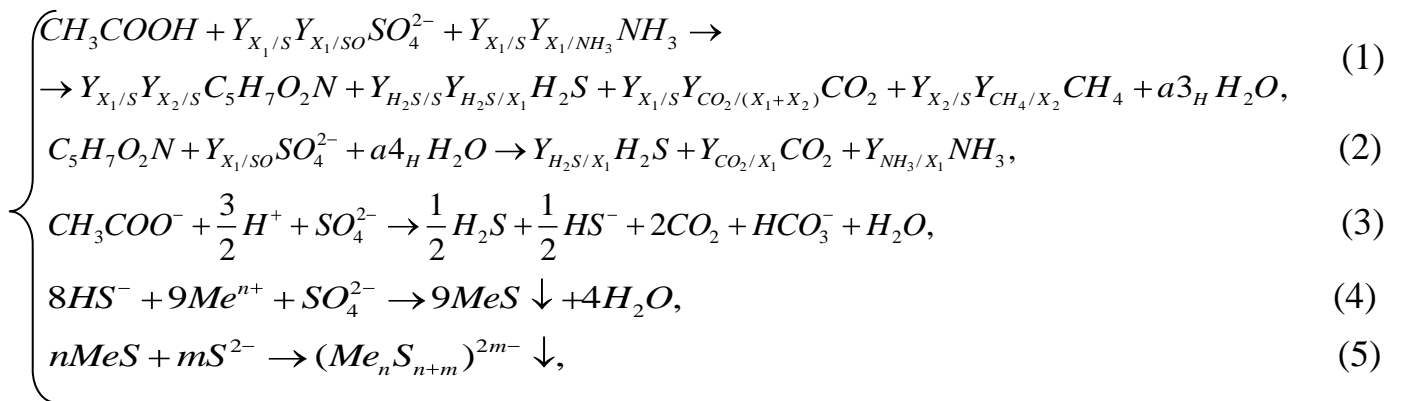
У роботі здійснено системний аналіз процесу техногенного впливу на довкілля об'єктів накопичення та складування осадів в аспекті мікробіологічних трансформацій їх компонентів. У процесі накопичення ОСВ відбуваються взаємозв'язані реакції трансформації, міграції та акумуляції сполук важких металів у природних об'єктах, що відбувається при дії угруповань первинних і вторинних анаеробів та синтрофній взаємодії з бактеріальним окиснювальним фільтром, що в подальшому визначає деструктивні еколого-ценотичні зміни на макрорівні екосистеми. В основі підвищення екологічної безпеки при поводженні з ОСВ лежать отримані в процесі біосульфідного знешкодження нові фізико-хімічні властивості осадів зі зв'язуванням важких металів у стійкій сульфідній фракції.

На рис. 1 показана формалізація циклу екосистемних трансформацій ОСВ у напрямку зниження техногенного впливу на навколишнє середовище.



Рисунок 1 – Біохімічний цикл трансформацій компонентів осадів стічних вод після біосульфідного знешкодження

При біохімічному моделюванні процесу біосульфідного знешкодження ОСВ були висунуті такі положення: стадія введення полісубстрату в систему розділена незворотними хімічними перетвореннями; на термінальному етапі деструкції органічної речовини донором електронів є ацетат; у системі наявне постійне джерело сульфат-іонів (фосфогіпс); комплексні органо-мінеральні сполуки з важкими металами у процесі знешкодження ОСВ руйнуються; процес осадження металів у сульфідній фракції має екологічну протекторну функцію від токсичної дії важких металів. Процес знешкодження ОСВ на термінальному етапі деструкції органічної речовини в умовах дисиміляційного відновлення сульфатів описується такою системою біохімічних реакцій



де $Y_{X_1/S}$, $Y_{X_2/S}$, $Y_{X_1/SO}$, Y_{X_1/NH_3} , Y_{H_2S/X_1} , $Y_{CO_2/(X_1+X_2)}$, Y_{CH_4/X_2} , Y_{CO_2/X_1} , Y_{NH_3/X_1} – економічні коефіцієнти: виходу біомас сульфатвідновлюючих бактерій (СВБ) та метаногенів за органічним субстратом, виходу біомаси СВБ за сульфатами та аміаком, виходу сірководню за біомасою СВБ та вуглекислого газу за біомасою СВБ і метаногенів, метану за біомасою метаногенів, вуглекислого газу за біомасою СВБ, аміаку при розкладанні біомаси СВБ відповідно;

a_{3H} , a_{4H} – стехіометричні коефіцієнти.

Ферментативний процес трансформації в анаеробних умовах ацетатів до сірководню, метану і вуглекислого газу з синтезом мікробної маси ($C_2H_7NO_2$) і її розпадом представлені відповідно у рівняннях (1) і (2).

Процес дисиміляційного відновлення сульфатів в умовах інгібування процесу метаногенеза і стимулювання сульфідогенеза відображено в рівнянні (3).

У рівняннях (4) і (5) представлені хімічні реакції осадження іонів важких металів біогенним сірководнем.

При математичному моделюванні кінетики утилізації ОСВ та фосфогіпсу були висунуті допущення: при перемішуванні увесь об'єм біореактора однорідно заповнений; концентрації субстрату і мікробної біомаси в кожній точці біореактора однакові; при рівномірному розподілі основного продукту метаболізму (H_2S) поведінка цих концентрацій у часі описується системою диференціальних рівнянь

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{CBB}}{d\tau} = \mu_{CBB} \cdot X_{CBB} - \mu_{омм} \cdot X_{CBB}, \\ \frac{dS}{d\tau} = - \left(\frac{\mu_{CBB} \cdot X_{CBB}}{Y_{X_1/S}} + \frac{\mu_m \cdot C_m}{Y_{X_2/S}} \right), \\ \frac{d[SO_4^{2-}]}{d\tau} = r_{SO} \cdot [SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}] - \frac{\mu_{CBB} \cdot X_{CBB}}{Y_{X_1/SO}}, \\ \frac{d(H_2S)}{d\tau} = \left[r_{SO} \cdot Y_{H_2S/X_1} \cdot X_{CBB} \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{K_h + [SO_4^{2-}]} \cdot \frac{S}{K_S^1 + S} \right] \cdot b, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (6) \\ (7) \\ (8) \\ (9) \end{array}$$

де X_{CBB} – концентрація біомаси СВБ у біореакторі, г/10⁻³ м³;

C_m – стала величина, що характеризує наявність біомаси метаногенів у біореакторі, г/10⁻³ м³;

μ_{CBB}, μ_m – питома швидкість зростання СВБ і метаногенів відповідно, доб⁻¹;

$\mu_{відм}$ – гранична максимальна питома швидкість відмирання клітин СВБ, доб⁻¹;

S_0, S – концентрації доступного органічного субстрату в ОСВ – вхідна та в певний момент часу τ у просторі біореактора відповідно, г/10⁻³ м³;

$[SO_4^{2-}]_0, [SO_4^{2-}]$ – концентрації загального сульфату – початкова і в певний момент часу τ , г/10⁻³ м³;

r_{SO} – коефіцієнт обліку швидкості біохімічної конверсії фосфогіпсу, доб⁻¹;

K_S^1 – константа напівнасичення за органічним субстратом (ацетатом) для СВБ, г/10⁻³ м³;

K_h – константа напівнасичення сульфатом, г/10⁻³ м³;

b – коефіцієнт, що враховує процес хімічного зв'язування іонів важких металів при їх взаємодії з біогенним сірководнем.

У рівнянні (8) було враховано специфіку процесу дисиміляційного відновлення малорозчинних сульфатів. Так, при відкритті дужок у цьому рівнянні буде отримано

$$r_{SO} \cdot [SO_4^{2-}]_0 - r_{SO} \cdot [SO_4^{2-}],$$

де перший доданок характеризує швидкість введення в систему першої партії сульфат-іонів при розчиненні мінерального субстрату (фосфогіпсу), другий – швидкість споживання сульфат-іонів у системі при розчиненні мінерального субстрату (фосфогіпсу), що спочатку не прореагував. Ці два доданки визначають швидкість біохімічної конверсії малорозчинних сульфатів (фосфогіпсу). Третій доданок $\mu_{CBB} \cdot X_{CBB} / Y_{X_1/SO}$ – витрата сульфат-іонів у процесі нарощування біомаси СВБ.

Коефіцієнт r_{SO} (доб⁻¹) залежить від ряду факторів: поточної концентрації сульфат-іонів, ступеня спорідненості СВБ із мінеральним субстратом (фосфогіпсом), швидкості нарощування біомаси бактеріями, і визначається з виразу

$$r_{SO} = \mu_{\max_1} \cdot \alpha_{SO\min} \cdot \frac{1}{Y_{X_1/SO}}, \quad (10)$$

де μ_{\max_1} – максимальна питома швидкість росту СВБ, доб^{-1} ;

$\alpha_{SO\min}$ – мінімальний ступінь початкової конверсії малорозчинних сульфатів.

При цьому сорбція сульфат-іонів поверхнею бактеріальної клітини з внутрішньоклітинним їх відновленням спричиняє зниження концентрації іонів SO_4^{2-} у рідкій фазі. Вирівнювання рівноваги в системі здійснюється за рахунок виділення нової партії іонів SO_4^{2-} із фосфогіпсу – джерела сульфатів. Отже, мінімальний ступінь початкової конверсії малорозчинних сульфатів $\alpha_{SO\min}$ визначається як

$$\alpha_{SO\min} = \frac{[SO_4^{2-}]_P}{[SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}]_P}, \quad (11)$$

де $[SO_4^{2-}]_P$ – концентрація сульфат-іонів у рідкій фракції осадів (перша партія іонів SO_4^{2-}), $\text{г}/10^{-3} \text{ м}^3$.

У процесі сульфатвідновлення використовується екзогенний акцептор електронів (сульфат-іони). Тоді, перетворюючи рівняння Моно, можна розрахувати швидкість росту СВБ з виразу

$$\mu_{СВБ} = \mu_{\max_1} \cdot \frac{S}{K_S^1 + S} \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{K_n + [SO_4^{2-}]}, \quad (12)$$

Перевірка адекватності математичної моделі результатами експериментальних даних показала наявність між ними тісного кореляційного зв'язку ($r = 0,967$).

Таким чином, у процесі математичного моделювання було враховано швидкість біохімічної конверсії фосфогіпсу за рахунок введення коефіцієнта її обліку, що дозволяє з високим ступенем імовірності прогнозувати динаміку виходу сірководню і витрати фосфогіпсу, а також розроблена модель дозволяє визначати приріст біомаси СВБ у часі та витрати органічної речовини осадів, час утримання ОСВ у просторі біореактора і може використовуватися для автоматизації процесу біосульфідного знешкодження.

Реалізація моделі дозволяє теоретично обґрунтувати найбільш оптимальні режимно-технологічні параметри роботи анаеробної установки і може використовуватися для автоматизації процесу біосульфідного знешкодження.

Четвертий розділ присвячений експериментальному обґрунтуванню доцільності використання фосфогіпсових відходів як сірковмісної мінеральної домішки та розробці екологічно безпечної технології знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом. При цьому були підібрані найбільш оптимальні технологічні та режимні параметри роботи біореактора.

Усереднена проба фосфогіпсу була взята на підприємстві ВАТ «Сумихімпром». Результати рентгенівського мікроаналізу зразків фосфогіпсу подані в таблиці 2. У зразках фосфогіпсу за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу були виявлені слідові метали в легкій матриці (у % від загальної маси): Fe (0,010 %), Ni (0,001 %), Cu (0,003 %).

Таблиця 2 – Хімічний склад фосфогіпсу (висушений зразок при 333 К)

SiO_2	P_2O_5	CaO	SO_3
1,79	0,45	38,73	39,22

Використання фосфогіпсу в процесі біосульфідного знешкодження ОСВ має такі переваги: дешева сировинна база; значна поширеність відходів зазначеного виду; збагачення ОСВ макро- та мікроелементами; сполуки сірки, що містяться у фосфогіпсі, можуть вільно використовуватися СВБ як мінеральний субстрат для їх росту; зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище від відвалів фосфогіпсових відходів.

У серії експериментів проводилося варіювання значень технологічних і режимних параметрів (факторів) процесу біосульфідного знешкодження ОСВ з метою оптимізації процесу біогенного газоутворення для найбільш повного осадження іонів важких металів у формі сульфідів. Варіювання факторів проводилось у межах: часу утримання ОСВ в біореакторі (X_1) – від 1 до 20 діб, pH (X_2) – від 5,0 до 8,0 од., співвідношення кількості надлишкового активного мулу до осадів із мулової карти (X_3) – від 0,5 : 1 до 1,5 : 1, дози фосфогіпсу (X_4) – від 10 до 16 г / 10^{-3} м^3 , дози завантаження ОСВ (X_5) – від 1 до 7 % від обсягу знешкоджуваних осадів.

При знаходженні оптимального поєднання таких факторів, як часу утримання ОСВ у процесі біосульфідного знешкодження (X_1) і значення pH (X_2) системи, була побудована діаграма тривимірної поверхні (рис. 2). При цьому інші фактори встановлювалися на постійному рівні: $X_3 = 1 : 1$; $X_4 = 12 \text{ г} / 10^{-3} \text{ м}^3$; $X_5 = 4,0 \%$.

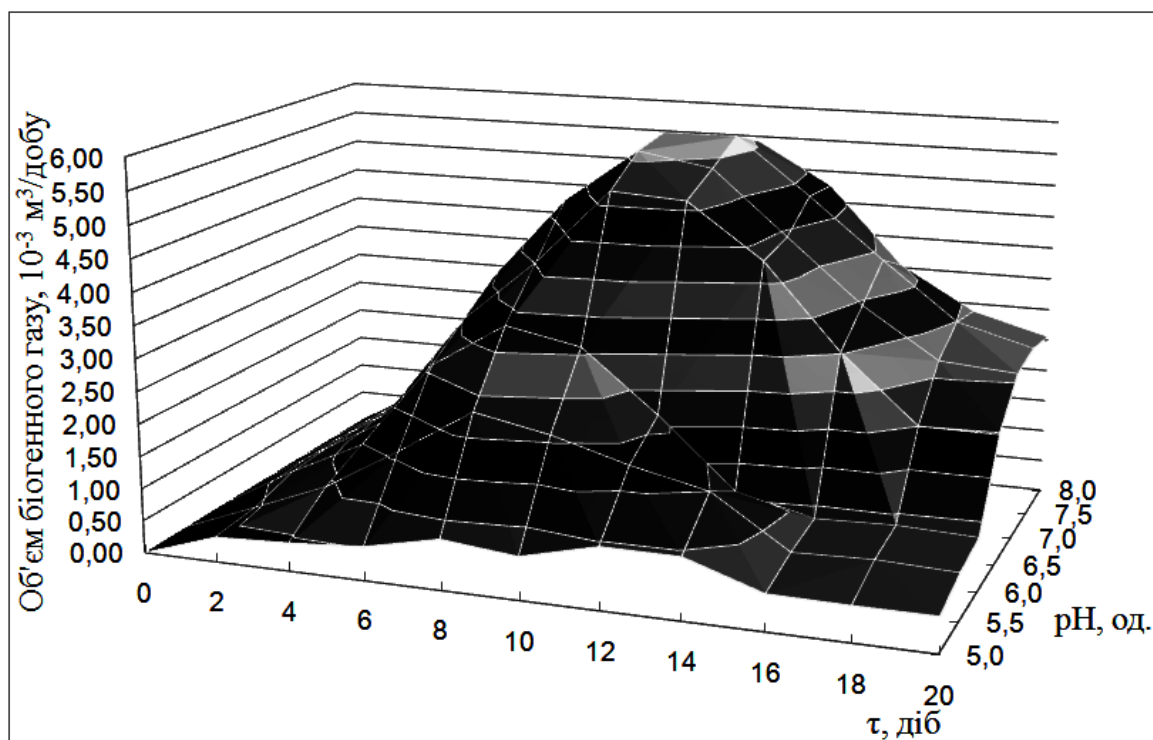


Рисунок 2 – Утворення біогенного газу залежно від часу утримання ОСВ (X_1) і значенні pH (X_2) середовища

Виходячи з отриманих результатів (рис. 2), вплив факторів X_1 , X_2 на інтенсивність газоутворення апроксимується таким рівнянням регресії

$$M(Y) = 551,342 - 99,502X_1 + 577,771X_2 - 31,317X_1^2. \quad (13)$$

Коефіцієнт детермінації становить (14) $R^2 = 0,7961$; стандартна похибка оцінки – 0,1780.

Установлено, що значення pH в діапазоні від 7,0 до 7,5 од. сприяють високій продуктивності біореактора за біогенним газом, об'єм якого знаходився у межах $5,53 \cdot 10^{-3} - 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ на 10-ту добу. Підтримання значень pH в оптимальних межах здійснювалося додаванням 1 % розчину $NaOH$. При цьому найбільший приріст біогенного газу припадає на 6–10-ту добу. З подальшим зростанням часу утримання ОСВ інтенсивність газовиділення в системі поступово знижувалася, і об'єм біогенного газу на 20-ту добу становив $2,59 \cdot 10^{-3} - 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Максимальне газоутворення спостерігається впродовж перших 10 діб, що узгоджується з результатами математичного моделювання.

У роботі експериментально було визначено оптимальне співвідношення кількості надлишкового активного мулу до осадів із мулової карти (X_3). Результати газометричних вимірювань при варіації співвідношень різних видів осадів подані на рис. 3. При цьому інші фактори встановлювалися на постійному рівні: $X_2 = 7,0 - 7,5$ од.; $X_4 = 12 \text{ г} / 10^{-3} \text{ м}^3$; $X_5 = 4,0 \%$.

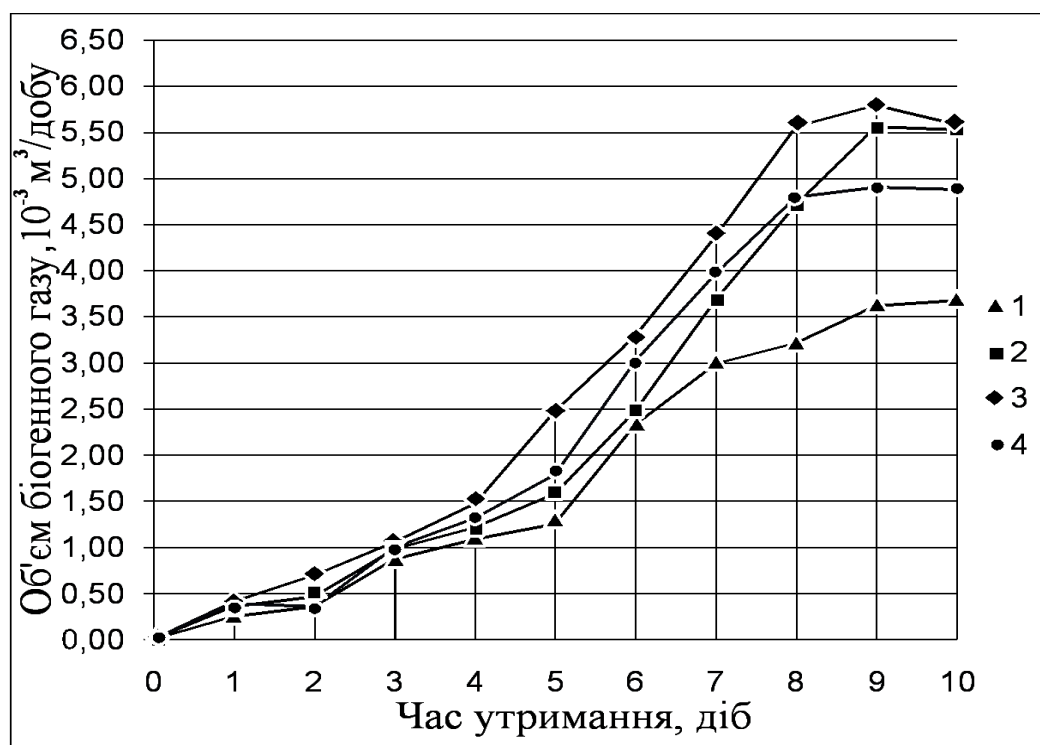


Рисунок 3 – Утворення біогенного газу залежно від часу утримання ОСВ (X_1) та при різних співвідношеннях надлишкового активного мулу до осадів із мулової карти (X_3): 1 – 0,5 : 1; 2 – 1 : 1; 3 – 1,5 : 1; 4 – 2 : 1

За отриманими результатами (рис. 3) вплив факторів X_1 , X_3 на інтенсивність газоутворення апроксимується таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = -1016,593 + 314,386X_1 + 833,616X_3 + 25,971X_1^2. \quad (14)$$

Коефіцієнт детермінації становить (15) $R^2 = 0,9702$; стандартна похибка оцінки – 0,1591.

Як бачимо з рис. 3, найменше виділення біогенного газу спостерігалось при $X_3 = 0,5 : 1$ і становило $3,68 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ на 10-ту добу при підтриманні значень pH у межах 7,0–7,5 од. Найбільший приріст біогенного газу спостерігався при співвідношенні надлишкового активного мулу до осадів з мулової карти – 1,5 : 1. При цьому процес газоутворення стабілізувався на рівні $5,56 \cdot 10^{-3} - 5,80 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (8–10-та доба) (рис. 3). Подальше збільшення X_3 не привело до підвищення продуктивності біореактора за біогенним газом.

У роботі досліджено вплив мінеральної сірковмісної добавки на утворення в системі біогенного газу та його якісний склад. Із рис. 4 бачимо, що при різних дозах завантаження ОСВ (X_5) найбільш інтенсивний процес газоутворення спостерігався при дозі фосфогіпсу (X_4) – $14 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$. При цьому вміст сірководню у біогенному газі, за результатами газохроматографічних досліджень, змінювався у значних межах (35,0–48,0 %), що залежить від швидкості споживання СВБ органічного і мінерального субстратів. Отже, для оптимізації процесу газоутворення необхідно детальніше розглянути вплив дози завантаження ОСВ (X_5) біореактора при дозі фосфогіпсу $14 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$ (X_4).

При початковій дозі завантаження (X_5) $0,035 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (1,0 %) відбувалося незначне продукування біогенного газу загальним об'ємом $10,63 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Зі збільшенням дози ОСВ до $0,088 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (2,5 %) фаза затримки росту мікроорганізмів становила 2 доби, після яких почалася активізація процесу газоутворення. Загальний об'єм біогенного газу становив $21,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, а вміст сірководню варіював у межах 30,0–32,2 %.

Подальше збільшення дози завантаження до $0,14 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (4 %) спричинило збільшення виходу біогенного газу, а вміст сірководню у ньому становив 33,0–38,0 %. При збільшенні дози завантаження до $0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (5,5 %) спостерігався найбільший за об'ємом приріст біогенного газу. Загальний об'єм біогенного газу стабілізувався на рівні $57,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. При цьому вміст сірководню у газі становив 46,8–48,0 %, метану – 24,3–26,5 % та вуглекислого газу – 18,2–20,4 %, а також були наявні домішки азоту ($(5,7 \pm 0,03) \%$) і водню ($(2,8 \pm 0,02) \%$). При підвищенні дози завантаження (X_5) більше 5,5 % від маси ОСВ спостерігалось незначне зменшення загального об'єму біогенного газу до $51,98 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, при цьому вміст сірководню у газовій фазі становив не більше 25 %.

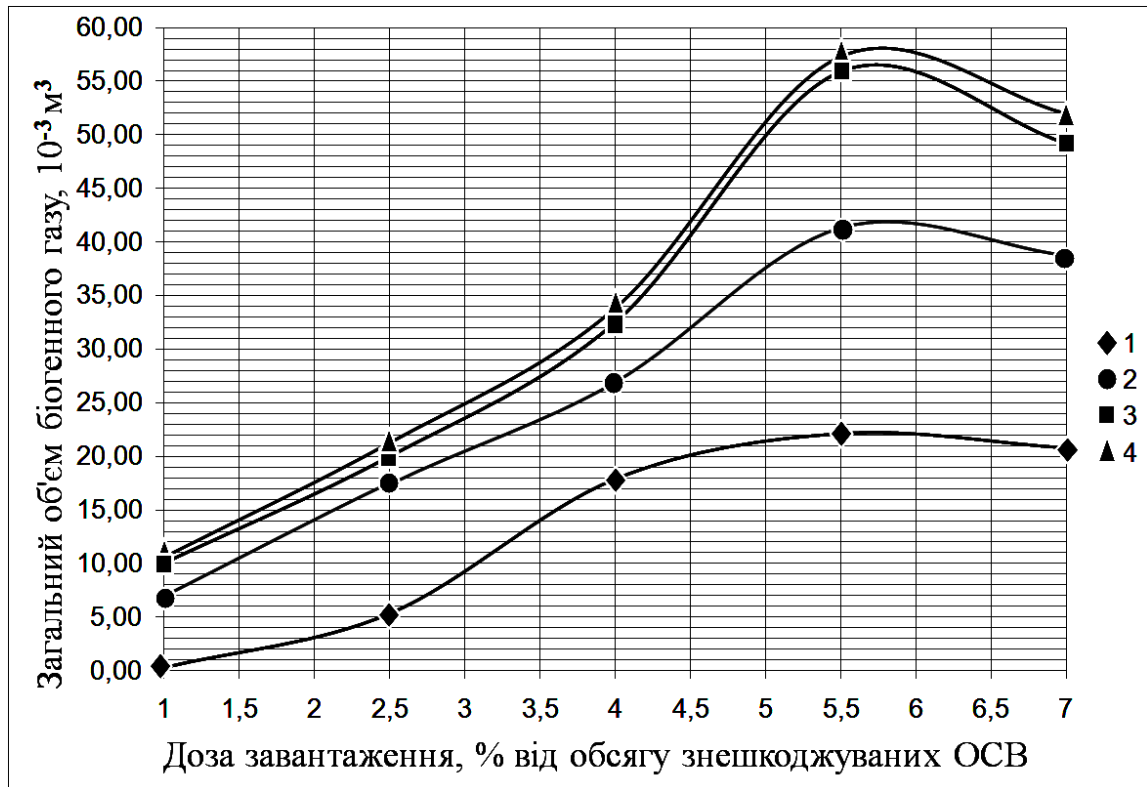


Рисунок 4 – Утворення біогенного газу залежно від дози завантаження ОСВ (X_5) при різних дозах фосфогіпсу (X_4): 1 – 10 г/10⁻³ м³; 2 – 12 г/10⁻³ м³; 3 – 14 г/10⁻³ м³; 4 – 16 г/10⁻³ м³ при $X_1 = 10$ діб, $X_2 = 7,0-7,5$ од., $X_3 = 1,5:1$

Таким чином, за отриманими результатами (рис. 4) вплив факторів X_4 та X_5 на інтенсивність газоутворення апроксимується рівнянням регресії

$$M(Y) = -192,029 + 27,041X_4 + 6,301X_5 - 0,906X_4^2. \quad (15)$$

Коефіцієнт детермінації становить (16) $R^2 = 0,8772$; стандартна похибка оцінки – 0,3407.

Результати рентгенодифракційного аналізу компонентів мінеральної складової кінцевого продукту знешкодження ОСВ показали наявність у ній складної сульфідної фракції, що містить сульфід свинцю, цинку, міді, нікелю, хрому та ін. Таким чином, іони важких металів були зв'язані у формі сульфідів.

Розрахунок показника ефективності біосульфідного знешкодження (ЕБЗ), був здійснений за формулою

$$EBZ = \frac{Me_{\tau=0} - Me_{\tau=\tau}}{Me_{\tau=0}} \cdot 100\%, \quad (16)$$

де $[Me]_{\tau=0}$, $[Me]_{\tau=\tau}$ – концентрація рухливих форм металу в ОСВ до і після біосульфідного знешкодження ($\tau = 10$ діб).

При цьому для визначення ступеня доступності важких металів кореневій системі рослин був використаний ацетатно-амонійний буфер. Результати атомно-абсорбційного аналізу отриманих витяжок до і після знешкодження ОСВ були використані для розрахунку ЕБЗ.

У роботі було визначено, що найбільш ефективним із точки зору досягнення екологічного ефекту є спільна обробка надлишкового активного мулу і осаду з мулової карти у співвідношенні (X_5) – 1,5:1 при внесенні дози фосфогіпсу (X_4) – 14 г на $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ОСВ та дозі завантаження ОСВ (X_3) – 5,5 % від маси знешкоджених ОСВ. При цьому значення pH підтримується в діапазоні від 7,0 до 7,5 од., а час утримання ОСВ у процесі знешкодження в мезофільному режимі становить 10 діб. У цих умовах нижня межа ЕБЗ становить понад 70 %: 85,17 % для цинку, 72,61 % для міді, 74,22 % для нікелю, 74,55 % для свинцю, 71,22 % для хрому, 73,85 % для заліза (рис. 5).

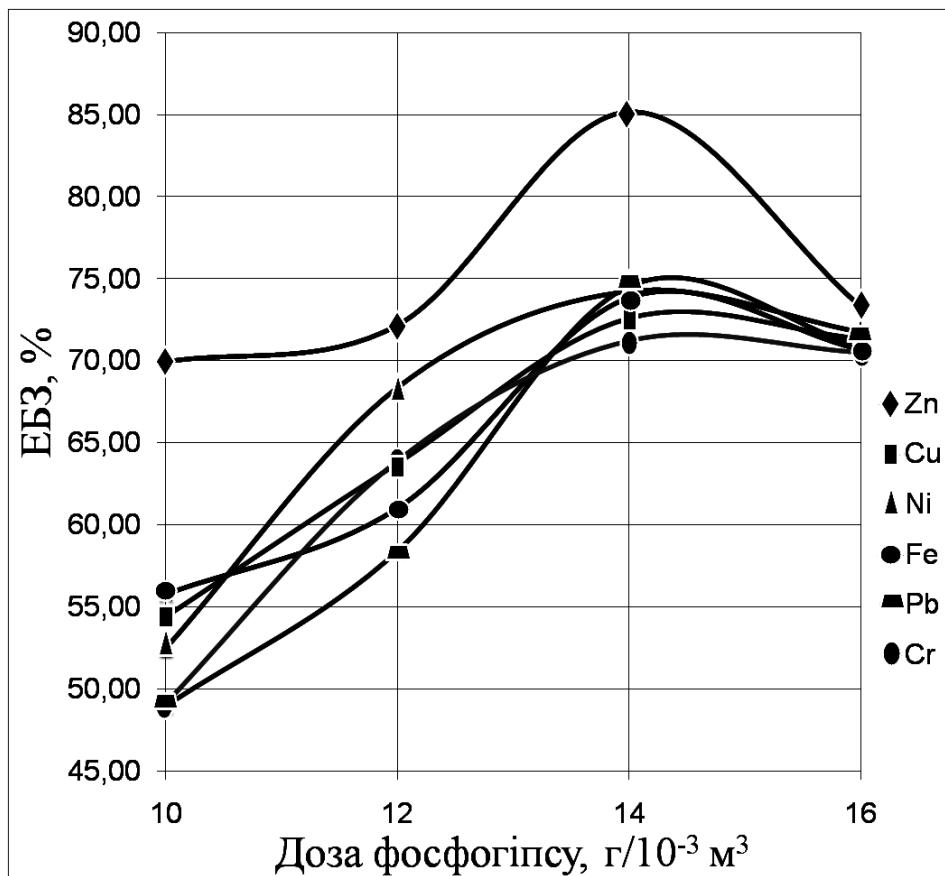


Рисунок 5 – Залежність ефективності біосульфідного знешкодження (ЕБЗ) ОСВ від дози фосфогіпсу (X_4)

Важкі метали перейшли у міцно зв'язаний стан у сульфідній фракції та стали не доступними для кореневої системи рослин. Отже, вони не залучаються до міграційних процесів і не є забрудниками навколишнього середовища.

У результаті мікробіологічних досліджень ОСВ, що пройшли біосульфідне знешкодження, була виділена високоактивна сульфیدогенна асоціація мікроорганізмів, яка може використовуватися як інокулят для інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом. Проведена первинна ідентифікація на

підставі даних з морфології, фізіології та за біохімічними властивостями показала наявність в асоціації видів мікроорганізмів, що належать до *Desulfovibrio sp.*, *Desulfomicrobium sp.*

У п'ятому розділі здійснено проектування біотехнологічної системи утилізації ОСВ. Наведено принципову технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом (рис. 6).

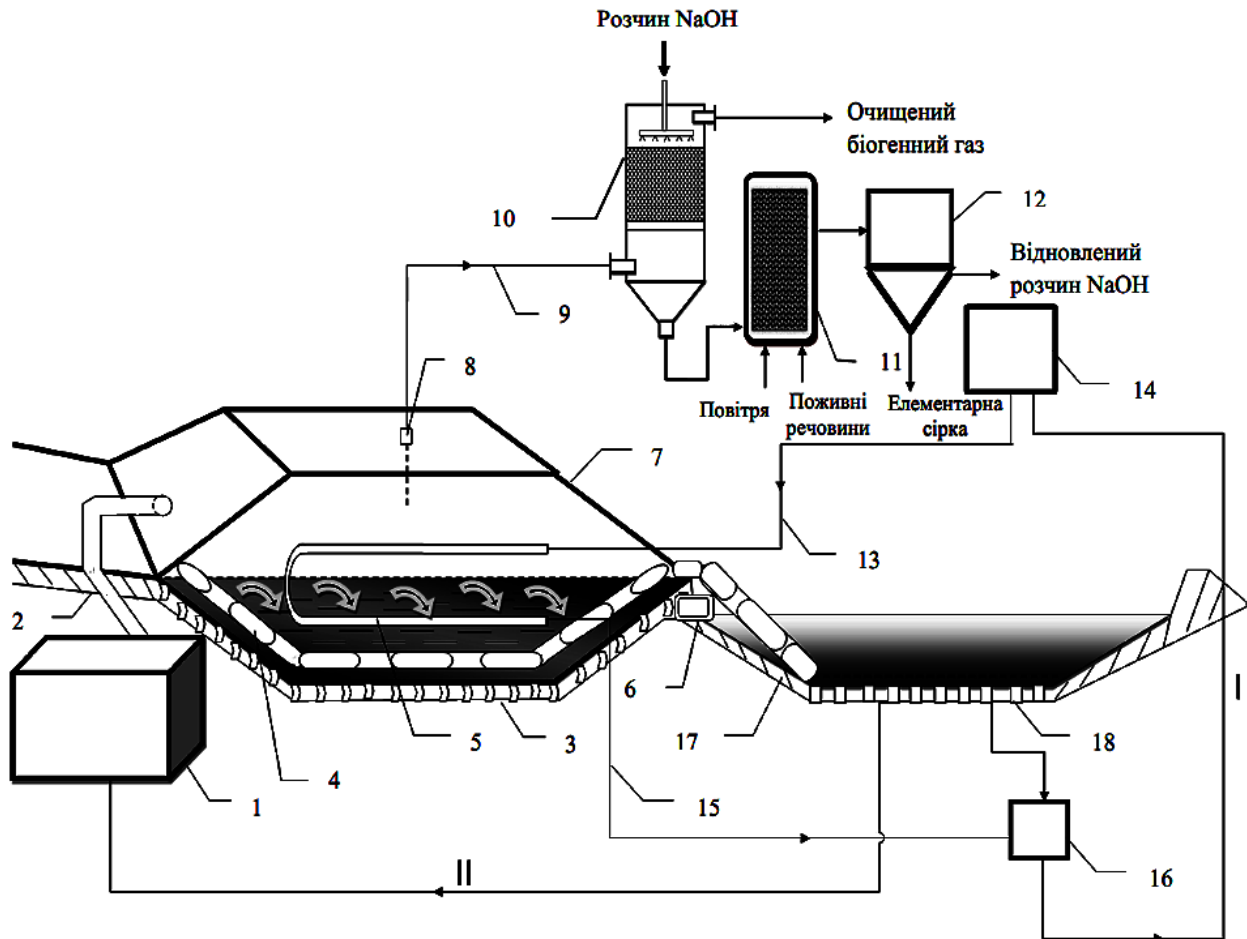


Рисунок 6 – Принципова технологічна схема біосульфідного знешкодження осадів стічних вод: 1 – накопичувальна ємність; 2 – трубопровід; 3 – анаеробний біореактор; 4 – скребковий транспортер; 5 – теплообмінник; 6 – електропривід; 7 – полімерне покриття-купол; 8 – патрубок для відбору газової фази; 9 – газопровід; 10 – скрубер; 11 – біофільтр із біомасою іммобілізованих *Thiobacillus sp.*; 12 – відстійник; 13 – трубопровід; 14 – водогрійний котел; 15 – трубопровід; 16 – вузол змішування потоків рідкої фракції; 17 – муловий майданчик; 18 – дренажна система

I – лінія передачі рідкої фракції у водогрійний котел (14); II – лінія, якою частина твердої фракції подається на вході у біореактор (3) в накопичувальну місткість (1) як закваска, що містить сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів

Запропонована анаеробна установка зі знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом забезпечує:

- розширення можливостей застосування анаеробного біореактора за рахунок введення рециклінгу матеріальних потоків із багатократним повторним використанням у технологічному циклі детоксикації ОСВ;
- виробництво екологічно чистого органо-мінерального продукту з можливістю його використання в сільському господарстві;
- високоякісне розділення біогенного газу з виділенням і мікробіологічною конверсією сульфідів з утворенням елементарної сірки.

Розроблено інженерну методику розрахунку конструктивно-технологічних параметрів основного елемента анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом – анаеробного біореактора.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне питання щодо зниження техногенного навантаження від об'єктів складування та накопичення ОСВ за рахунок розроблення технології біосульфідного знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсовими відходами та розроблення відповідної технологічної схеми, що забезпечить раціональне використання вторинних сировинних ресурсів та одержання екологічно чистого органо-мінерального продукту переробки.

1. Визначено екологічну проблематику процесу накопичення і складування ОСВ у навколишньому середовищі. На підставі літературного огляду та аналізу були встановлені основні недоліки існуючих методів утилізації ОСВ.

2. За результатами експериментальних досліджень агроекологічних властивостей ОСВ було встановлено, що вони містять значні запаси поживних елементів, необхідних для росту рослин. При цьому коливання мікроелементного складу ОСВ різної глибини залягання обумовлене вимиванням хімічних сполук з верхнього шару та їх накопиченням у нижньому шарі, що пов'язано із метеорологічними умовами і сезонною інтенсивністю біохімічних процесів, а також варіацією компонентів стічних вод, що надійшли у різний час на міські очисні споруди.

3. Здійснено системний аналіз складних взаємозв'язків між окремими компонентами екосистеми в аспекті біотрансформацій токсичних компонентів ОСВ, що дозволяє прогнозувати напрямки техногенного впливу на навколишнє природне середовище при поводженні з ОСВ.

4. Розроблено біохімічну модель процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ, яка дозволяє на підставі субстратно-продуктних потоків у сульфидогенній асоціації мікроорганізмів визначити спрямованість процесу знешкодження ОСВ при введенні в систему фосфогіпсу та механізми біохімічного зв'язування іонів важких металів у формі сульфідів.

5. У процесі математичного моделювання кінетики утилізації ОСВ та фосфогіпсу було враховано швидкість біохімічної конверсії фосфогіпсу за рахунок

введення коефіцієнта її обліку. Розроблена модель дозволяє з високим ступенем імовірності прогнозувати динаміку виходу сірководню та витрати фосфогіпсу, а також динаміку накопичення біомаси мікроорганізмів і витрати органічної речовини осадів, час утримання ОСВ у просторі біореактора.

6. Експериментальні дослідження процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом показали адекватність отриманої математичної моделі й достовірність отриманих результатів. Між величинами, отриманими експериментальним шляхом, і результатами розв'язання математичної моделі спостерігався тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,967$).

7. Визначено оптимальні технологічні параметри ведення процесу біосульфідного знешкодження ОСВ. Установлено, що найбільш ефективним є спільна обробка надлишкового активного мулу та осаду з мулової карти в співвідношенні 1,5 : 1 при внесенні дози фосфогіпсу 14 г на $1 \cdot 10^{-3}$ м³ осадів, дозі завантаження біореактора 5,5 %, при значенні pH системи в межах 7,0–7,5 од., температурі процесу 309 К та часі утримання ОСВ 10 діб.

8. Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження становить понад 70 %: 85,17 % для цинку, 72,61 % для міді, 74,22 % для нікелю, 74,55 % для свинцю, 71,22 % для хрому, 73,85 % для заліза.

9. У результаті експериментальних досліджень виділено активну сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів, що може використовуватися як інокулят для інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

10. Розроблено технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом, що дозволяє одержати екологічно чистий органо-мінеральний продукт. Основні принципи біосульфідної технології та її конструктивне виконання захищені патентом України.

11. Розроблено методику інженерного розрахунку анаеробного біореактора, що дозволяє проводити розрахунки його конструктивно-технологічних параметрів.

12. Результати дослідно-промислових випробувань анаеробного біореактора з біосульфідного знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом на міських очисних спорудах м. Сум підтвердили її працездатність.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Черниш Є. Ю. Теоретичне обґрунтування технології комплексної переробки осадів міських стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Екологічна безпека. – Кременчук : КрНУ, 2011 (12). – № 2. – С. 98–100.

Здобувачем розглянуто проблеми утворення, накопичення і утилізації осадів міських стічних вод. Розглянуті відомі технології видалення важких металів із осадів міських стічних вод. Обґрунтовано можливість застосування біосульфідної технології для обробки осадів.

2. Черниш Є. Ю. Проектування біотехнологічних систем видалення важких металів з осадів стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Наукові записки Української академії друкарства. –Л. : УАД, 2012. – № 1 (38). – С. 184–189.

Здобувачем проаналізовано умови ефективного функціонування технологічної системи біосульфідної обробки осадів міських стічних вод та розглянуто основні технологічні чинники ведення процесу осадження важких металів біогенним сірководнем.

3. Plyatsuk L. D. The analyze of pretreatment methods to improve sewage sludge anaerobic degradability / L. D. Plyatsuk, E. Y. Chernish, L. G. Filatov // Екологічна безпека. – Кременчук : КрНУ, 2012 (13). – № 1. – С. 90–94.

Здобувачем проаналізовано особливості створення технологічних систем біоконверсії осадів стічних вод та зроблено огляд літератури в контексті дослідження методів та умов попередньої обробки осадів стічних вод.

4. Черниш Є. Ю. Екологічні аспекти використання осадів стічних вод: механізми фіксації важких металів та їх видалення з осадів / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Екологія та промисловість. – Харків : УкрГНТЦ «Енергосталь», 2012. – № 2. – С. 82–87.

Здобувачем досліджено основні закономірності та механізми фіксації важких металів у компонентах осадах стічних вод та розглянуто механізми адаптації біологічних агентів до впливу важких металів в аспекті подальшої розробки біотехнології детоксикації.

5. Черныш Е. Ю. Исследование эффективности биосульфидной обработки осадков городских сточных вод / Е. Ю. Черныш, Л. Д. Пляцук // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. – Суми : СумДУ, 2012. – № 4. – С. 168–179.

Здобувачем здійснено дослідження процесу біогенного осадження іонів важких металів із осадів міських стічних вод та визначено основні параметри ведення процесу біосульфідної утилізації осадів.

6. Пляцук Л. Д. Математическое моделирование процесса обезвреживания осадков сточных вод в биосульфидогенных условиях / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш // Вісник НТУ «ХП». – Харків : НТУ «ХП», 2013. – № 37 (1010). – С. 148–160.

Здобувачем запропоновано біохімічну та математичну модель знешкодження осадів стічних вод в умовах біосульфидогенезу при дисиміляційному відновленні малорозчинних сульфатів.

7. Пляцук Л. Д. Анализ производительности биореактора в процессе биосульфидной обработки осадков сточных вод / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш // Наука и образование Южного Казахстана. – Шымкент : Издательство ЮКУ, 2012. – № 3/4 (94/95). – С. 198–204.

Здобувачем проведено аналіз експериментальних даних за динамікою утворення біогенного сірководню та визначено якісний і кількісний склад газової фази.

8. Chernish E. The sewage sludge detoxification under bio-sulfidogenic condition / E. Chernish // Наука и образование Южного Казахстана. – Шымкент : Издательство ЮКУ, 2012. – № 3/4 (94/95). – С. 205–210.

9. Черныш Е. Ю. Влияние сульфидной фракции на поведение тяжелых металлов в системе «осадки сточных вод – почва – растения» / Е. Ю. Черныш // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород : РИЦ БГТУ им. В. Г. Шухова, 2013. – № 2. – С. 159–162.

10. Plyatsuk L. D. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions / L. D. Plyatsuk, E. Y. Chernish // Environment Protection Engineering. – Wroclaw : Politechnika Wroclawska, 2013. – № 3. – P. 101–118.

Здобувачем досліджено методи інтенсифікації процесу біосульфідної обробки осадів стічних вод.

11. Черниш Є. Ю. Проблематика створення ефективної біотехнологічної системи анаеробної переробки осадів промислових стоків / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Збірник статей Міжнародної науково-практичної конференції «ІІІ Всеукраїнський з'їзд екологів», 21–24 вересня. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – Том І. – С. 49–51.

Здобувачем проаналізовано існуючі біохімічні моделі анаеробного збродження відходів та визначено основні біохімічні принципи створення біогазової технології у напрямку детоксикації осадів стічних вод.

12. Спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів : пат. на винахід 103087 України, МПК (2013.01) C02F 3/00 / Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д.; заявник та отримувач патенту Сумський державний університет. – № а 2011 13337; заявл. 14.11.2011; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 17.

Здобувачем розроблено спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів.

13. Пляцук Л. Д. Аналіз перспектив переробки осадів стічних вод в енергетичних цілях / Л. Д. Пляцук, Є. Ю. Черниш // Матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві», 19–23 квітня. – Суми : СумДУ, 2010. – Ч. III. – С. 170–171.

Здобувачем розглянута перспектива впровадження біогазових технологій у цикл переробки осадів стічних вод.

14. Черниш Є. Ю. Огляд можливостей переробки осадів промислових стоків / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Сучасні технології в промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій, Суми, 18–22 квітня 2011 р. – Суми : Вид-во СумДУ, 2011. – Ч. 3. – С. 40–41.

Здобувачем проаналізовано основні напрямки утилізації осадів стічних вод.

15. Черниш Є. Ю. Шляхи інтенсифікації анаеробної переробки осадів стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні», 26–28 квітня. – К. : КНУБА, 2011. – Ч. 1. – С. 153–155.

Здобувачем представлено огляд напрямків збільшення продуктивності систем анаеробної переробки осадів стічних вод.

16. Черниш Є. Ю. Біосульфідна обробка осадів міських стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Матеріали II Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві», 17–20 квітня. – Суми : СумДУ, 2012. – Ч. II. – С. 56.

Здобувачем обґрунтовано доцільність використання гіпсових відходів у процесі обробки осадів стічних вод.

17. Черныш Е. Ю. Разработка технологии обезвреживания осадков городских сточных вод / Е. Ю. Черныш // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів СумДУ, 23–26 квітня 2013 р. – Суми : Вид-во СумДУ, 2013. – Ч. 2. – С. 197–198.

18. Черниш Є. Ю. Розробка технологічної схеми біосульфідної обробки осадів стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 17–19 травня 2013 р. – К. : НТУУ «КПІ», 2013. – С. 101–103.

Здобувачем розроблено технологічну схему біосульфідної обробки осадів.

АНОТАЦІЯ

Черниш Є. Ю. Утилізація осадів стічних вод сульфідогенною асоціацією мікроорганізмів. – На правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2014.

Дисертація присвячена зниженню рівня техногенного впливу на навколишнє середовище осадів стічних вод (ОСВ), що утворюються на міських очисних спорудах, шляхом створення екологічно безпечної технології їх утилізації, розробки технологічної системи анаеробного знешкодження осадів разом із фосфогіпсом зі зв'язуванням іонів важких металів біогенним сірководнем у стійкій сульфідній фракції.

Проведено системний аналіз циклу екосистемних трансформацій ОСВ у напрямку зниження техногенного впливу на навколишнє середовище. Запропоновано біохімічну та математичну моделі процесу знешкодження осадів разом із фосфогіпсом.

Експериментально визначені оптимальні технологічні параметри роботи анаеробного біореактора в процесі знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом. Розроблено технологічну схему процесу та запропоновано методику інженерного розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора.

Ключові слова: техногенний вплив, осади стічних вод, важкі метали, фосфогіпс, сульфیدогенна асоціація мікроорганізмів.

АННОТАЦИЯ

Черныш Е. Ю. Утилизация осадков сточных вод сульфидогенной ассоциацией микроорганизмов. – На правах рукописи

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Сумский государственный университет Министерства образования и науки Украины, Сумы, 2014.

Диссертация посвящена снижению уровня техногенного воздействия на окружающую среду осадков сточных вод (ОСВ), которые образуются на городских очистных сооружениях, путем создания экологически безопасной технологии их обезвреживания, а именно разработки технологической системы анаэробного обезвреживания осадков совместно с фосфогипсом со связыванием ионов тяжелых металлов биогенным сероводородом в устойчивой сульфидной фракции.

Определена экологическая проблематика воздействия объектов накопления и складирования ОСВ на компоненты экосистемы. Исследованы отечественные и зарубежные технологии обезвреживания и утилизации осадков. Обоснован выбор наиболее эффективного способа утилизации осадков.

Проведен системный анализ цикла экосистемных трансформаций осадков сточных вод в направлении снижения техногенной нагрузки на окружающую среду. Рассмотрены пути миграции и аккумуляции тяжелых металлов в окружающей среде в процессе биохимических трансформаций компонентов ОСВ. Предложена формализация процесса обезвреживания ОСВ в форме описания биохимической и математической моделей. В предложенной модели кинетики утилизации ОСВ совместно с фосфогипсом была учтена скорость биохимической конверсии фосфогипса за счет введения коэффициента ее учета. Реализация модели позволяет с высокой степенью достоверности прогнозировать динамику выхода сероводорода и накопления биомассы микроорганизмов, расход фосфогипса и органического вещества ОСВ в системе и определять наиболее оптимальные режимно-технологические параметры работы анаэробной установки.

Определены рекомендуемые технологические параметры работы анаэробного биореактора в процессе утилизации ОСВ совместно с фосфогипсом. Наиболее эффективной с точки зрения достижения экологического эффекта является совместная обработка избыточного активного ила и свежего осадка с иловой карты в соотношении 1,5 : 1 при внесении дозы фосфогипса 14 г на $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ и дозе загрузки биореак-

тора 5,5 %, а значение pH находится в пределах 7,0–7,5 ед., температура процесса – 309 К, время удержания ОСВ – 10 суток. В этих условиях нижний предел эффективности биосульфидного обезвреживания составляет более 70 %: 85,17 % для цинка, 72,61 % для меди, 74,22 % для никеля, 74,55 % для свинца, 71,22 % для хрома, 73,85 % для железа. Из этого следует, что тяжелые металлы перешли в прочно связанное состояние в сульфидной фракции и стали не доступны корневой системы растений.

Выделенная из сброженных в биосульфидных условиях ОСВ активная сульфидогенная ассоциация выявляет максимальную активность по накоплению сероводорода в присутствии ионов тяжелых металлов и может использоваться как инокулят для интенсификации процесса обезвреживания ОСВ совместно с фосфогипсом.

Разработанная технологическая схема биосульфидного обезвреживания обеспечивает: расширение возможностей применения анаэробного биореактора за счет введения рециклинга материальных потоков с многократным повторным использованием в технологическом цикле детоксикации осадков сточных вод; производство экологически чистого органо-минерального продукта; высококачественное разделение биогенного газа с выделением и микробиологической конверсией сульфида с образованием элементарной серы.

Предложена методика инженерного расчета конструктивно-технологических параметров основного элемента анаэробной установки по утилизации отходов – анаэробного биореактора.

Опытно-промышленные испытания технологии биосульфидного обезвреживания осадков совместно с фосфогипсом были проведены на городских очистных сооружениях г. Сум и подтвердили ее работоспособность.

Ключевые слова: техногенное воздействие, осадки сточных вод, тяжелые металлы, фосфогипс, сульфидогенная ассоциация микроорганизмов.

SUMMARY

Chernish E. Y. Sewage sludge utilization by sulfidogenic association of microorganisms. – Manuscript

Thesis for the academic degree of the Candidate of Engineering Science in specialty 21.06.01 – environmental safety. – Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2014.

This thesis is devoted to reducing level of technogenic impact on the environment due to creation of ecological safety technology of sewage sludge utilization, development of the technological system of anaerobic neutralization of sewage sludge together with phosphogypsum with deposition of heavy metals by biogenic hydrogen sulfide in a stable sulphide fraction.

The author conducted the system analysis of the ecosystem sewage sludge transformations cycle in the direction of reducing technogenic impact on the environment.

The biochemical and mathematical models of neutralization of sewage sludge together with phosphogypsum were described.

Optimal regime-technological parameters of the system work were experimentally determined. The author developed the technological application of biosulfidogenic neutralization and the method of engineering design of structural and technological parameters of the anaerobic bioreactor.

Key words: technogenic impact, sewage sludge, heavy metals, phosphogypsum, sulfidogenic association of microorganisms.

Підписано до друку 17.01.2014

Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл. – вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.